

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2001年10月4日 (04.10.2001)

PCT

(10)国際公開番号
WO 01/72916 A1

(51)国際特許分類⁷: C09D 201/00, 5/03, B05D 1/36, 7/24

(OKADA, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒596-0047 大阪府岸和田市上野町東1-29-813 Osaka (JP). 阿河哲朗 (AGAWA, Tetsuro) [JP/JP]; 〒591-8031 大阪府堺市百舌鳥梅北町5丁240 Osaka (JP). 篠原弘治 (SHINOHARA, Kouji) [JP/JP]; 〒631-0804 奈良県奈良市神功5-12-10 Nara (JP). 小西由高 (KONISHI, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒630-8141 奈良県奈良市南京終町1-90-1-314 Nara (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP01/02635

(22)国際出願日: 2001年3月29日 (29.03.2001)

(25)国際出願の言語: 日本語

(74)代理人: 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP).

(30)優先権データ:
特願2000-92314 2000年3月29日 (29.03.2000) JP

(81)指定国(国内): KR, US.

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo (JP). 株式会社リキッドガス (LIQUID GAS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0048 大阪府大阪市中央区瓦町4-2-14 Osaka (JP).

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 岡田勝彦

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING POWDER COATING COMPOSITION, POWDER COATING COMPOSITION, AND METHOD OF COATING FILM FORMATION

(54)発明の名称: 粉体塗料の製造方法、粉体塗料および塗膜形成方法

(57)Abstract: A powder coating composition which forms a coating film having excellent smoothness and having no defects such as bubbles or pinholes is produced easily without via a long and complicated production step and without the fear of gelling during production. A solution of powder coating composition materials which comprises as essential components (A) a base resin which has groups capable of undergoing a curing reaction and is solid at ordinary temperature, (B) a hardener which is reactive with the groups and is solid at ordinary temperature, and (C) an organic solvent is spray-dried at a temperature at which the curing reaction between the base resin (A) and the hardener (B) does not substantially occur.

(57)要約:

長くて複雑な製造工程を得ることなく、容易にかつ製造時にゲル化を起こす恐れがなく、しかも得られる粉体塗料がワキやピンホールのような塗膜欠陥を生じることなく平滑性に優れる塗膜を形成するような粉体塗料を提供する。硬化反応性基を有する常温固形の主剤樹脂(A)と、該主剤樹脂(A)の硬化反応性基と反応しうる常温固形の硬化剤(B)と、有機溶剤(C)とを必須の構成成分として含んでなる粉体塗料原料溶液を、主剤樹脂(A)と硬化剤(B)とが実質的に硬化反応を起こさない温度で噴霧乾燥させる。

WO 01/72916 A1

明細書

粉体塗料の製造方法、粉体塗料および塗膜形成方法

5 技術分野

本発明は、粉体塗料の製造方法及び粉体塗料及び塗膜形成方法に関する。さらに詳細には、本発明は、硬化反応性基を有する常温固形の主剤樹脂（A）及びその硬化剤（B）と、常圧における沸点が150～300°Cである高沸点有機溶剤（C1）を含有する有機溶剤（C）とを必須の構成成分として含む粉体塗料原料溶液を、主剤樹脂（A）と硬化剤（B）とが実質的に硬化反応を起こさない温度で、かつ、高沸点有機溶剤（C1）の一部乃至全部が残留する条件下で噴霧乾燥させる、粉体塗料の製造方法、及び高沸点溶剤（C1）を含有する粉体塗料、及び塗膜形成方法に関する。

15 背景技術

粉体塗料は、塗装時に有機溶剤を大気中に揮散することのない、環境調和型塗料として金属塗装全般に広く使用されている。

通常、粉体塗料は、主剤樹脂を製造後、粗粉碎し、硬化剤、各種添加剤をドライブレンド後、溶融混練、冷却、再度粉碎、分級を経て製造される。このように溶剤系塗料に比べると製造工程が長くかつ複雑であるため、どうしても製造コストが高くなるという問題がある。この問題を解決するため、原料である主剤樹脂、硬化剤、各種添加剤を溶剤中に溶解あるいは分散した原料溶液を調製しておき、溶剤を除去することにより、直接粉体塗料を得ようとする試みが行われている。

この場合、最終製品である粉体塗料を得るためには、溶剤を除去する工程が必要であるが、溶剤除去時に原料溶液を高温に加熱すると主剤と硬化剤が硬化反応を起こしてゲル化する。

これに対して、特開平10-53729号公報には、特定の連続式減圧脱溶剤装置を使用して比較的低温で溶剤を除去して粉体塗料を得る方法が示されている。

しかしながら、得られる粉体塗料は塊状であり、塗料として使用するためには、

微粉碎及び分級工程が必要になる。また、脱溶剤時に装置内部の局部加熱によるゲル物発生の可能性もある。

一方、超臨界流体を利用して、粉体塗料原料溶液から溶剤を除去する方法も提案されている（特開平8-113652号公報、特公平8-503721号公報）が、この方法では高圧力の条件で操作を行わなければならないために、製造のための設備が非常に高価になるという問題があり、工業生産には適していない。

溶剤を除去する方法として、特開平9-255895号公報には、凍結乾燥法により粉体塗料を得る方法も開示されてはいるが、この方法による場合にも、エネルギーコストが高く、生産性も低いという問題がある。

これらの方の他に、噴霧乾燥を溶剤の除去に利用する提案もなされている。例えば、特開平3-192128号公報には、水中に分散した粉体塗料原料液を噴霧乾燥して粉体化する方法が開示されている。しかしながら、この方法による場合には、粉体塗料原料を水中に分散させる為に分散剤等の使用が必要であるため、原料費が上昇するばかりでなく、塗料の貯蔵安定性の低下、形成された塗膜の耐水性、耐薬品性の低下を招く恐れもある。また、比熱と蒸発潜熱が共に大きい水を媒体に使用するために、乾燥に要する熱エネルギーコストが非常に高くなるという問題がある。

一方、特開昭63-267402号公報には、主剤と溶剤からなる原液を乾燥する方法が示されている。しかしながら、当該製造方法による場合には、熱源ガスとして過熱蒸気状態まで加熱された高温の溶剤ガスを使用するため、主剤樹脂と硬化剤からなる系では、乾燥時に粉体塗料原料が高温にさらされることによって、主剤樹脂と硬化剤の硬化反応が起こり、塗料のゲル化が進行して粉体塗料として使用できない恐れがある。

また一般に、噴霧乾燥法では中空粒子が生成し易いという問題があり、噴霧乾燥法で製造した粉体塗料では、塗装条件によっては塗膜にワキ、ピンホール等の塗膜欠陥が発生する場合があるという問題がある。

さらに、従来の機械粉碎法により製造された粉体塗料では、その製造方法上、どうしても主剤樹脂と硬化剤の混合が不十分になり、塗膜外観が溶剤系塗料に比べ劣るという問題があった。そのため、自動車用をはじめとする高塗膜外観が必要

とされる用途への使用が困難であった。

発明の開示

しかるに、本発明者らは、上述したような従来技術における種々の問題点ない
5 しは欠点などを解決し、長くて複雑な製造工程を経ることなく、容易にかつ製造
時にゲル化を起こす恐れのないような、なかでも得られる粉体塗料がワキやピン
ホールのような塗膜欠陥を生じることなく平滑性に優れる塗膜を形成するような、
粉体塗料の製造方法、粉体塗料及び塗膜形成方法を開発すべく、鋭意、研究を開
始した。

10 したがって、本発明が解決しようとする課題は、長くて複雑な製造工程を経る
ことなく、容易にかつ製造時にゲル化を起こす恐れがなく、しかも得られる粉体
塗料がワキやピンホールのような塗膜欠陥を生じることなく平滑性に優れる塗膜
を形成するような、粉体塗料の製造方法、粉体塗料及び塗膜形成方法を提供する
ことにある。

15 本発明者らは、上述した問題を解決するべく、鋭意、研究を重ねた結果、硬化
反応性基を有する常温固形の主剤樹脂（A）及びその硬化剤（B）と、常圧にお
ける沸点が150～300℃である高沸点有機溶剤（C1）を含有する有機溶剤
（C）とを必須の構成成分として含んでなる粉体塗料原料溶液を、主剤樹脂
（A）と硬化剤（B）とが実質的に硬化反応を起こさない温度で、かつ、高沸点
20 有機溶剤（C1）の一部乃至全部が残留する条件下で噴霧乾燥させると、容易にか
つ製造時にゲル化を起こす恐れがなく粉体塗料が製造可能で、しかも得られる粉
体塗料がワキやピンホールのような塗膜欠陥を生じることなく平滑性に優れる塗
膜を形成すること等を見いだし、ここに本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、

25 すなわち、本発明は、硬化反応性基を有する常温固形の主剤樹脂（A）と、該
主剤樹脂（A）の硬化反応性基と反応しうる常温固形の硬化剤（B）と、沸点1
50～300℃の高沸点有機溶剤（C1）を含有する有機溶剤（C）とを必須の構
成成分として含んでなる粉体塗料原料溶液を、主剤樹脂（A）と硬化剤（B）と
が実質的に硬化反応を起こさない温度で、かつ、高沸点有機溶剤（C1）の一部乃

至全部が残留する条件下で噴霧乾燥させて、高沸点有機溶剤（C1）の含有率が0.005～1重量%の粉体塗料を得ることを特徴とする、粉体塗料の製造方法を提供するものである。また本発明は、硬化反応性基を有する常温固形の主剤樹脂（A）と、該主剤樹脂（A）の硬化反応性基と反応しうる常温固形の硬化剤（B）と、沸点150～300°Cの高沸点有機溶剤（C1）とを含有し、かつ、高沸点有機溶剤（C1）の含有率が0.005～1重量%であることを特徴とする、粉体塗料を提供するものである。さらに本発明は、被塗物上に、単層または複層の塗膜を形成する塗膜形成方法において、上記粉体塗料をトップコート塗料として使用することを特徴とする、塗膜形成方法を提供するものである。

10

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の詳細を具体的に述べることにする。

まず、本発明の製造方法において用いられる粉体塗料原料溶液の必須の構成成分であるうちの、硬化反応性基を有する主剤樹脂（A）について述べることにする。

当該主剤樹脂（A）としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂など通常粉体塗料で用いられている樹脂がいずれも使用できるが、なかでもアクリル樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。また、当該主剤樹脂（A）としては、貯蔵時の保存安定性や塗膜外観のバランスに優れる粉体塗料が得られることから、軟化点が80～150°Cの範囲内にあるものが特に好ましい。

主剤樹脂（A）がアクリル樹脂の場合、当該主剤アクリル樹脂を調製するには、公知慣用の方法が適用できるが、硬化反応性基含有ビニル単量体を、さらに必要に応じて他の共重合可能なビニル単量体類をも用いて、これらの各単量体類を有機溶剤中で重合せしめるという方法が、最も簡便であるので推奨される。その際に使用する重合開始剤や溶剤としては、公知慣用のものがそのまま使用できる。

主剤樹脂（A）の硬化反応性基としては、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、アミド基、アミノ基、酸無水基、（ブロック）イソシアネート基などが挙げられるが、製造が容易なことから、エポキシ基、カルボキシル基および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも1つであることが望ましい。なかでも、貯蔵安

定性や塗膜外観に優れることから、硬化反応性基の少なくとも一種はエポキシ基であることがより好ましい。さらに、主剤樹脂（A）が脂環式エポキシ基を有する場合には、塗膜外観が向上するため、エポキシ基の少なくとも一部が脂環式エポキシ基であることが特に好ましい。

5 硬化反応性基を有するビニル単量体類として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、まず、硬化反応性基がエポキシ基の場合には、例えばグリシジル（メタ）アクリレート、 β -メチルグリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテルの如き、各種のエポキシ基含有単量体類；（2-オキソ-1，3-オキソラン）メチル（メタ）アクリレートの如き、（2-オキソ-1，3-オキソラン）基含有ビニル単量体類；3，4-エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、3，4-エポキシシクロヘキシルエチル（メタ）アクリレートの如き、各種の脂環式エポキシ基含有ビニル単量体などがある。

10 硬化反応性基がカルボキシル基の場合には、例えば（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸の如き、各種のカルボキシル基含有単量体類；フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノイソブチル、フマル酸モノtert-ブチル、フマル酸モノヘキシル、フマル酸モノオクチル、フマル酸モノ2-エチルヘキシル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノイソブチル、マレイン酸モノtert-ブチル、マレイン酸モノヘキシル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノ2-エチルヘキシルの如き、各種の α ， β -不飽和ジカルボン酸と、炭素数が1～18なる1価アルコールとのモノエステル類；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸モノイソブチル、イタコン酸モノヘキシル、イタコン酸モノオクチル、イタコン酸モノ2-エチルヘキシルの如き、イタコン酸モノアルキルエステルなどがある。

20 硬化反応性基が水酸基の場合には、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリ

レート、ポリエチレンジコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレンジコールモノ（メタ）アクリレートの如き、各種の水酸基含有（メタ）アクリレート類；上掲したような各種の（メタ）アクリレートと、 ϵ -カプロラクトンの付加反応生成物；

- 5 2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、
2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、
3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビ
ニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシ
ルビニルエーテルの如き、各種の水酸基含有ビニルエーテル類；上掲したような
10 各種のビニルエーテルと、 ϵ -カプロラクトンとの付加反応生成物；
2-ヒドロキシエチル（メタ）アリルエーテル、3-ヒドロキシプロピル（メ
タ）アリルエーテル、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アリルエーテル、4-ヒ
ドロキシブチル（メタ）アリルエーテル、3-ヒドロキシブチル（メタ）アリル
エーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル（メタ）アリルエーテル、5-
15 ヒドロキシペンチル（メタ）アリルエーテル、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）
アリルエーテルの如き、各種の水酸基含有アリルエーテル；上掲したような各種
のアリルエーテルと、 ϵ -カプロラクトンとの付加反応生成物などがある。

さらに、他の共重合可能なビニル単量体類をも、必要に応じて、使用できるが、
かかる他の共重合可能な単量体類として特に代表的なもののみを例示するにとど
めれば、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、
シクロヘキシルアクリレートの如き、各種のアクリル酸エステル類；メチルメタ
クリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i s o-ブチ
ルメタクリレート、t e r t-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリ
レート、ベンジルメタクリレートの如き、各種のメタクリル酸エステル類；
20 エチレン、プロピレン、ブテン-1の如き、各種の α -オレフィン類；塩化ビニ
ル、塩化ビニリデンの如き、フルオロオレフィンを除く各種のハロゲン化オレフ
イン類（ハロ・オレフィン類）；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエ
ンの如き、各種の芳香族ビニル単量体；
25 フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル、

マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、イタコン酸ジオクチルの如き、各種の不飽和ジカルボン酸と、炭素数が1～18なる1価アルコールとのジエステル類；

5 N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドの如き、各種のアミノ基含有アミド系不饱和单量体類；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートの如き、各種のジアルキルアミノアルキ10 ル（メタ）アクリレート類；

t e r t - 一ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、t e r t - 一ブチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、アジリジニルエチル（メタ）アクリレート、ピロリジニルエチル（メタ）アクリレート、ピペリジニルエチル（メタ）アクリレートの如き、各種のアミノ基含有单量体類；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水（メタ）アクリル酸、無水テトラヒドロフタル酸の如き、各種の酸無水基含有单量体類；

20 ジエチル-2-（メタ）アクリロイルオキシエチルfosfate、ジブチル-2-（メタ）アクリロイルオキシブチルfosfate、ジオクチル-2-（メタ）アクリロイルオキシエチルfosfate、ジフェニル-2-（メタ）アクリロイルオキシエチルfosfateの如き、各種の磷酸エステル基含有单量体類； γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランの如き、各種の加水分解性シリル基含有单量体；

25 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、炭素原子数9なる分岐状（分枝状）脂肪族カルボン酸ビニル、炭素原子数10なる分岐状脂肪族カルボン酸ビニル、炭素原子数11なる分岐脂肪族カルボン酸ビニル、ステアリン酸ビニルの如き、各種の脂肪族カルボン酸ビニル類；

シクロヘキサンカルボン酸ビニル、メチルシクロヘキサンカルボン酸ビニル、安息香酸ビニル、*p*-tert-ブチル安息香酸ビニルの如き、環状構造を有するカルボン酸の、各種のビニルエステル類などがある。

以上に例示したような、種々の硬化反応性基含有ビニル単量体の使用量は、使用するビニル単量体総量の10～70重量%なる範囲内が適切である。硬化反応性基含有ビニル単量体の使用量が上記した範囲内であれば、機械的物性及び柔軟性に優れるような塗膜を得ることができる。

当該主剤アクリル樹脂（A）の数平均分子量としては、1,000～20,000の範囲内にあることが適切であり、なかでも1,500～15,000なる範囲内にあることが好ましい。当該主剤アクリル樹脂（A）の数平均分子量が上記した範囲内であれば、平滑性に優れ、しかも機械的物性にも優れる塗膜を得ることができる。

当該主剤樹脂（A）として用いるポリエステル樹脂を得るための調製方法については、特に制限はなく、公知慣用の種々の方法が利用できるが、多価アルコールと多塩基酸を縮合せしめる方法により製造する。

硬化反応性基としては、調製の容易さから、カルボキシル基及び／または水酸基が好ましく採用される。

主剤樹脂（A）として用いるポリエステル樹脂の原料として使用し得る多価アルコールならびに多塩基酸もまた、公知慣用の種々の化合物が使用でき、これら多価アルコールと多塩基酸の使用量を調節することにより、カルボキシル基及び／または水酸基を有するポリエステル樹脂を得ることができる。

まず、上記した多価アルコールとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、シクロヘキサンジメタノール、オクタンジオール、ジエチルプロパンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチルペンタンジオール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールA

のエチレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレートなどがある。

5 他方の、上記した多塩基酸として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、メチルテレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸あるいはそれらの無水物；コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸あるいはそれらの無水物；マレイン酸、イタコン酸あるいはそれらの無水物；フマル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸あるいはそれらの無水物；シクロヘキサンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などがある。
10

さらに、ポリエステル樹脂の原料としては、ジメタノールプロピオン酸、ヒドロキシピバレートの如き、一分子中にカルボキシル基と水酸基とを併せ有する化合物；「カージュラ E 10」（オランダ国シェル社製の、分岐脂肪族カルボン酸のグリシジルエステルの商品名）などのモノエポキシ化合物；メタノール、プロパノール、ブタノール、ベンジルアルコールの如き、種々の1価アルコール；安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸の如き、種々の1価の塩基酸；ひまし油脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸の如き、種々の脂肪酸類なども使用することができる。

20 以上に掲げたような、種々の多価アルコール、多塩基酸、その他の原料等を用いて得られる、ポリエステル樹脂としては、就中、酸価と水酸基価との合計が10～250 (mg KOH/g ; 以下同様) なる範囲内で、しかも、数平均分子量が500～10,000なる範囲内であるような形のものの使用が望ましい。

25 酸価と水酸基価との合計が上記した範囲内であれば、平滑性及び機械的物性に優れる塗膜を得ることができる。さらに、数平均分子量が上記した範囲内であれば、平滑性及び機械的物性に優れる塗膜が得られるばかりでなく、貯蔵安定性にも優れるような塗料を得ることができる。

当該ポリエステル樹脂の構造は、上述したような樹脂の諸特性値の範囲内であれば、特に制限されるものではなく、分岐構造のものでも、線状構造のものでも

よい。

当該主剤樹脂（A）として用いことのできるエポキシ樹脂としては、特に限定はないが、例えばビスフェノール-Aのポリグリシジルエーテルの如きエポキシ樹脂が挙げられる。

5 次に、硬化剤（B）について述べる。

本発明で用いられるところの硬化剤（B）は、主剤樹脂（A）の硬化反応性基の種類に応じて、通常粉体塗料用として使用されているようなものが、適宜選択して使用される。

かかる硬化剤（B）としては、主剤樹脂（A）の硬化反応性基がエポキシ基の場合、特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ドデカン二酸、アイコサンジカルボン酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキセンー1，2-ジカルボン酸、
10 トリアミック酸、ピロメリット酸、あるいはこれらの酸無水物などがあり、なかでも塗膜物性、貯蔵安定性に優れることから、脂肪族二塩基酸が好ましく、特に塗膜物性に優れることから、ドデカン二酸が特に好ましい。

また、主剤樹脂（A）の硬化反応性基がカルボキシル基の場合、硬化剤（B）として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ビスフェノールAのポリグリシジルエーテルの如き、種々のエポキシ樹脂；グリシジル基含有アクリル樹脂の如き、エポキシ基含有アクリル樹脂；1，6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンの如き、種々の多価アルコールのポリグリシジルエーテル類；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸の如き、
20 種々の多価カルボン酸のポリグリシジルエステル類；ビス（3，4-エポキシシクロヘキシル）メチルアジペートの如き、種々の脂環式エポキシ基含有化合物；トリグリシジルイソシアヌレートなどがある。

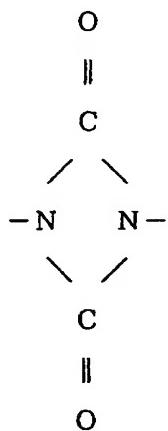
主剤樹脂（A）の硬化反応性基が水酸基の場合、硬化剤（B）として特に代表的なものとしては、ポリブロックイソシアネート化合物や、アミノプラス等が

好適である。

ポリブロックポリイソシアネート化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き、各種の脂肪族ジイソシアネート類；キシリレンジイソ

5 シアネート、イソホロンジイソシアネートの如き、各種の環状脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネート、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネートの如き、各種の芳香族ジイソシアネート類などの有機ジイソシアネート、あるいは此等の有機ジイソシアネートと、多価アルコール、低分子量ポリエスチル樹脂（ポリエステルポリオール）または水などとの付加物などがあるし、

10 さらには、上掲したような有機ジイソシアネート同志の重合体（イソシアヌレート型ポリイソシアネート化合物をも含む。）や、イソシアネート・ビウレット体などのような各種のポリイソシアネート化合物を公知慣用のブロック化剤で以てブロック化せしめて得られる形のものや、下記構造式



15 で示されるウレトジョン結合を構造単位として有する、いわゆるセルフ・ブロックポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

一方、アミノプラスチとしては、例えばメラミン、尿素、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミンの如き、種々のアミノ基含有化合物と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキザールの如き、種々のアルデヒド系化合物成分とを、公知慣用の種々の方法により反応せしめることによって得られる形の縮合物、あるいは此等の縮合

物を、アルコール類で以てエーテル化せしめることによって得られる形の化合物などがある。

かかるアミノプラスチとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、
ヘキサメトキシメチロールメラミン、ヘキサブチルエーテル化メチロールメラミン、
5 メチルブチル混合エーテル化メチロールメラミン、メチルエーテル化メチロールメラミン、n-ブチルエーテル化メチロールメラミン、イソブチルエーテル化メチロールメラミン、あるいはそれらの縮合物；ヘキサメトキシグリコールウリル、ヘキサブトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリルの如き、種々の双環状化合物；脂肪族二塩基酸と、ジエタノールアミンなどの
10 ような種々のアルカノールアミンとの縮合反応によって得られるという形の種々の酸アミド類；N-メチロールアクリルアミドのブチルエーテルなどの重合性单量体を単独で、あるいは他の共重合可能なる单量体類と共に重合反応せしめて得られるような、種々の高分子化合物などがある。

尚、上記ヘキサメトキシメチロールメラミンは「サイメル 300、301もしくは303」（三井サイアナミッド社製品）として；メチルブチル混合エーテル化メチロールメラミンは「サイメル 238、232もしくは266」（三井サイアナミッド社製品）として；n-ブチルエーテル化メチロールメラミンは「スーパーべッカミン L-164」（大日本インキ化学工業（株）社製品）として；テトラメトキシメチルグリコールウリルは「パウダーリンク（POWD E RLINK）1174」（米国アメリカン・サイアナミッド社製品）として；酸アミド類は「プリミド（PRIMID）XL-552」、「プリミド（PRIMID）QM-1260」として、それぞれ市販されている。

上記硬化剤（B）は、単独でも2種以上を組み合わせて使用してもよい。

主剤樹脂（A）の硬化反応性基と硬化剤（B）の配合量は、硬化剤（B）の当量に対する主剤樹脂（A）の硬化反応性基の当量比が、2.0～0.5の間であることが好ましい。

次に本発明で用いられる有機溶剤（C）について述べる。有機溶剤（C）としては、主剤樹脂（A）及び／又は硬化剤（B）を溶解する溶剤が使用でき、1種でも、2種以上の溶剤を併用してもよく、なかでも主剤樹脂（A）及び硬化剤

(B) を溶解する溶剤が好ましい。主剤樹脂（A）が、溶液重合で得られた樹脂のような場合には、主剤樹脂（A）の重合の際に用いた溶剤をそのまま、有機溶剤（C）の一部にあるいは全部に使用することもできる。

本発明で用いられる粉体塗料原料溶液は、噴霧する際の温度以下、好ましくは
5 噴霧する際の温度より低い温度、例えば常温において、主剤樹脂（A）と硬化剤（B）が有機溶剤（C）に完全に溶解した状態にあることが好ましい。

主剤樹脂（A）と硬化剤（B）が有機溶剤（C）に完全に溶解している場合には、従来の製造方法で行われているような溶融混練による混合に比べ、主剤樹脂と硬化剤がより均一に混合され、塗膜外観をはじめとする各種塗膜物性に優れる
10 塗膜を形成する粉体塗料を得ることができる。

主剤樹脂（A）及び硬化剤（B）の両方を溶解しないような溶剤であっても、
粉体塗料原料溶液の保存安定性を損なわない範囲であれば、使用することができる。

さらに、有機溶剤（C）は、常圧における沸点が150～300°Cである高沸点
15 溶剤（C1）を含んでなる。有機溶剤（C）の一部に高沸点溶剤（C1）を使用することにより、ワキやピンホールのような塗膜欠陥を生じることのない塗膜を形成する粉体塗料を得ることができる。高沸点溶剤（C1）は、単一成分でも、複数成分からなる混合物でもよい。

高沸点溶剤（C1）の常圧における沸点としては、150～300°C、より好ましくは150～250°Cのものが好ましく用いられる。さらに、常圧における沸点が、本発明の製造方法で得られた粉体塗料を焼き付け硬化させる際の温度に対して+5～+15°Cであるものが特に好ましい。

高沸点溶剤（C1）の使用量は、粉体塗料原料溶液中の固形分100部に対して
0.005～2部、より好ましくは、0.005～1部であることが好ましい。

高沸点溶剤（C1）の常圧における沸点及び使用量が上記した範囲であれば、本
25 発明の製造方法により得られる粉体塗料中に適切な量の高沸点溶剤（C1）が残留し、焼き付け硬化時のワキやピンホール等の塗膜欠陥の生成を防止することができる。

かかる高沸点溶剤（C1）として特に代表的なもののみを例示すると、

n-ヘキサノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサンノール、ベンジルアルコールの如き、アルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンの如き、多価アルコール類；ブチルセロソルブ、ヘキシルセロソルブ、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ジェチレングリコールジメチルエーテル、ジェチレングリコールジエチルエーテル、ジェチレングリコールジプロピルエーテル、ジェチレングリコールジブチルエーテルの如き、グリコールエーテル類；プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ジプロピルベンゼン、ジペンチルベンゼン、ドデシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼンの如き芳香族炭化水素類；ソルベッソ100、ソルベッソ150、ソルベッソ200（いずれも米国エクソン社製）の如き、芳香族炭化水素を含有する混合炭化水素類；エクソンナフサNo. 3、エクソンナフサNo. 5、エクソンナフサNo. 6、エクソンソルベントNo. 7、アイソパーG、アイソパーH、アイソパーL、アイソパーM、エクソールD40、エクソールD90、エクソールD110（いずれも米国エクソン社製）、IPソルベント1620、IPソルベント2028（出光石油化学社製）、メルベイユ20、メルベイユ30、メルベイユ40（昭和シェル石油社製）、ミネラルスピリットの如き、脂肪族炭化水素を含有する混合炭化水素類；

グリセリンアルキルエーテル、グリセリンアルキルエステル；ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサン、イソホロンの如き、ケトン類；酢酸シクロヘキシル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸イソアミル、酪酸アルキルエステル、ステアリン酸アルキルエステル、安息香酸アルキルエステル、アジピン酸ジアルキルエステル、フタル酸ジアルキルエステルの如き、エステル類；

N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、エチレンカーボネート等がある。

上記した高沸点溶剤(C1)のうち、なかでも芳香族系溶剤及び／または脂肪族

系溶剤の使用が、塗膜欠陥生成防止の効果がより顕著であることから好ましく使用される。

高沸点溶剤（C1）を粉体塗料原料溶液に添加する方法としては、特に制限はないが、例えば、主剤樹脂を重合させる際の溶剤の一部として予め添加する、主剤樹脂の重合終了後に添加する、あるいは、粉体塗料原料溶液を噴霧乾燥する直前に添加する等の方法が簡便であるので推奨される。
5

有機溶剤（C）には、上記した高沸点溶剤（C1）以外にも、公知慣用の有機溶剤を使用することができる。

かかる有機溶剤（C）として代表的なもののみを例示するにとどめれば、

10 メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-ペンタノール、イソペンタノールの如き、アルキルアルコール類；
メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、
エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、
15 プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルの如き、グリコールエーテル類；
ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの如き芳香族炭化水素類；エクソンアロマティックナフサN o. 2（米国エクソン社製）の如き、芳香族炭化水素を含有する混合炭化水素類；n-ペタン、n-ヘキサン、n-オクタンの如き、脂肪族炭化水素類；アイソパーC、アイソパーE、エクソールD S P 1 0 0 / 1 4 0、エクソールD 3 0（いずれも米国エクソン社製）、IPソルベント1
20 0 1 6（出光石油化学社製）の如き、脂肪族炭化水素を含有する混合炭化水素類；シクロペタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンの如き、脂環族炭化水素類；
テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテルの如き、エーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの如き、ケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブロピル、酢酸イソブロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミ

ル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチルの如き、エステル類；等がある。

噴霧乾燥時の塗料粒子の乾燥性を向上させるという点からは、有機溶剤（C）のうち、高沸点溶剤（C1）を除いた残りの溶剤成分において、常圧における沸点が100°C以下の溶剤が65～100重量%を占めていることが好ましい。

また、硬化剤（B）が脂肪族二塩基酸の場合、硬化剤の溶解性を上げるために、溶剤（C）が少なくとも1種の炭素数4以下のアルコールを含んでなり、かつその炭素数4以下のアルコールの量が、粉体塗料原料溶液中に含まれる脂肪族二塩基酸に対して、重量比で4倍以上であることが好ましい。

さらに、必要に応じて、顔料（D）、他の樹脂類、硬化触媒、添加剤等を粉体塗料原料溶液に加えて溶解あるいは分散し、塗料化してもよい。

顔料（D）として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、酸化チタン、弁柄、クロムチタンイエロー、黄色酸化鉄、カーボンブラックの種々の無機顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系、インダスレンブルー、ジアントラキノニルレッド等のアントラキノン系、キナクリドン系、レーキレッド、ファーストイエロー、ジスアゾイエロー、パーマネントレッド等のアゾ系、ナフトールイエロー等のニトロ系、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーン等のニトロソ系の如き、公知慣用の種々の有機顔料、公知慣用の種々の体质顔料、さらには、アルミ・フレーク、マイカ・フレークの如き、公知慣用の種々の光輝性（メタリック調）顔料などが使用される。

上記したような顔料（D）を、粉体塗料原料溶液中に分散させた後、噴霧乾燥することにより、着色粉体塗料を調製することができる。顔料（D）を粉体塗料原料溶液中に分散させる方法としては、サンドミル等の公知慣用の方法が使用できる。また、複数の着色粉体塗料原料溶液を混合して色彩を調整し、目的の色彩を有する着色粉体塗料原料溶液を調製し、噴霧乾燥することによって着色粉体塗料を製造してもよい。

他の樹脂類として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、あるいは塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、石油樹脂、エポキシ樹脂、塩化ゴムの如き、各種の

樹脂類であって、かつ主剤樹脂（A）及び硬化剤（B）以外の樹脂が挙げられる。

硬化触媒としては、主剤樹脂（A）と硬化剤（B）の組み合わせに応じて公知慣用のものがそのまま使用できる。

添加剤類としては、流動調整剤類、色別れ防止剤類、酸化防止剤類、紫外線吸

5 収剤類、光安定剤類、シランカップリング剤類等、公知慣用の添加剤類等がある。

これらの添加剤は、硬化反応性基を有していてもいなくてもよい。硬化反応性基を有している場合、その硬化反応性基の種類は特に限定されず、主剤樹脂（A）と同じ硬化反応性基を有しているものも使用できる。

更に、必要に応じて、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレートの

10 如き、各種の繊維素誘導体類等を使用してもよい。

次に、噴霧乾燥装置について述べる。噴霧乾燥に用いる装置は、噴霧された粉

体塗料原料溶液から有機溶剤を除去することのできるものであればよいが、通常

15 は噴霧された粉体塗料原料溶液を熱源ガスと接触させて有機溶剤を揮発させる噴

霧乾燥装置を使用するが、有機溶剤を揮発させることから、装置は防爆仕様であ

ることが望ましい。また、噴霧された粉体塗料原料溶液を乾燥するために使用

される熱源ガス中の溶剤の蒸気含有量を低く保つという観点からは、溶剤回収装

置を備えることが望ましい。

粉体塗料原料溶液と熱源ガスの接触方式は特に限定されず、通常用いられている

ような、並流式、向流式、並流・向流混合式のようないずれの方式でもよい。

20 粉体塗料原料溶液の噴霧方式についても、回転円盤式、二流体ノズル式、圧力

ノズル式など、公知慣用のものがいずれも使用できる。噴霧する際の、粒子径を

コントロールするための因子としては、回転円盤式においては、円盤の回転速度、

二流体ノズル式においては、ノズルからの吐出速度、原料溶液と混合して使用さ

れる圧縮空気と原料溶液の混合比、圧力ノズル式においては、吐出圧力等がある

25 が、これらの値については、目標とする粒子径に応じて適宜決定すればよい。

原料溶液の供給速度、熱源ガスの流量についても、目標とする粒子径にあわせ

て、適宜決定すれば良いが、噴霧乾燥中に原料溶液の供給速度や熱源ガスの流量

が変化すると、得られる粒子の粒子径、粒子径分布や不揮発分の値も変化するた

め、噴霧乾燥中は一定に保つことが望ましい。

通常、噴霧乾燥により得られた粒子を含む熱源ガスは、引き続き、サイクロンに代表される分級装置へ導かれ、粒子の捕集・分級が行われる。

熱源ガスとしては、不活性ガスが望ましい。なかでもコスト等の点からは窒素ガスの使用が望ましい。熱源ガスの温度は、粉体塗料原料溶液の主剤樹脂（A）

5 と硬化剤（B）が実質的に硬化反応を起こさないような温度、すなわち、一部硬化反応が起こったとしても得られる粉体塗料の塗料としての性能が実質的に損なわれることのないような温度範囲で、適宜決定すればよい。熱源ガスの温度の下限については特に制限はないが、効率よく溶剤を蒸発させるためには、30°C以上、より好ましくは40°C以上とすることが望ましい。通常は、熱源ガスの温度

10 は30～160°C、より好ましくは40～130°Cの範囲で適宜決定される。例えば、主剤樹脂（A）がエポキシ基含有アクリル樹脂で硬化剤（B）が酸基含有化合物のような場合には30°C～100°C、主剤樹脂（A）が水酸基含有樹脂で

15 硬化剤（B）がポリブロックイソシアネート化合物やアミノプラスチックの場合には40～130°Cである。熱源ガスの流量及び粉体塗料原料溶液の供給速度は、得られる粒子の不揮発分が99重量%以上となるような条件下で、目的とする粒子径に合わせて適宜調整すれば良い。装置内の圧力は、常圧でも、減圧あるいは加圧でも特に制限されない。

また、噴霧乾燥を行う際の粉体塗料原料溶液の不揮発分濃度は、噴霧乾燥装置の仕様、噴霧乾燥する条件に応じて適宜決定すればよい。

20 さらに溶剤の蒸発をより効率的に行わせるために、粉体塗料原料溶液を、噴霧乾燥する前に予備加熱しても良い。その際に予備加熱する温度は、粉体塗料原料溶液のゲル化を防止するため、70°C以下であることが望ましく、また予備加熱後できるだけ速やかに噴霧乾燥することが望ましい。

かくして得られた粉体塗料は、そのままで粉体塗料として使用することができるが、さらに、必要に応じて、真空乾燥等の他の乾燥方法で二次乾燥させてもよい。その際には、粉体塗料のゲル化を防止するため、二次乾燥は約70°C以下の温度で行うことが望ましい。

また得られた粉体塗料は、さらに、必要に応じて、粉碎工程あるいは造粒工程により、粒子径を調整して使用してもよい。

そして、本発明の粉体塗料は、主として、自動車上塗り用、自動車中塗り用、自動車部品用、建材用、家電製品用、各種金属製品用などに、広範に利用し適用することが出来る。

なかでも、本発明の粉体塗料は、被塗物上に単層または複層の塗膜を形成する塗膜形成方法において、トップコート塗料として好適に使用でき、特に、被塗物上に、ベースコート塗料〔I〕を塗装し、さらにその上にトップコート塗料〔II〕を塗装する塗膜形成方法において、トップコート塗料〔II〕としてより好適に使用することができる。またベースコート塗料〔I〕が着色ベースコート塗料であり、トップコート塗料〔II〕が透明トップコート塗料であることがさらに好ましい。

ここにおいて、被塗物とは塗料が塗布される基材をいい、具体的には、未塗装の鋼板、未処理の若しくは化成処理されたアルミ基材等の未塗装金属素材であって、自動車車体、2輪車車体等の道路車両に使用される基材や、アルミホイール等の自動車部品用に使用される基材等が挙げられるし、また電着塗装がほどこされた状態の自動車車体等の道路車両に使用される基材も含まれる。さらに家電製品、自動販売機、スチール家具等に使用される基材、例えば電気亜鉛メッキ鋼板、溶融亜鉛メッキ鋼板等も例示される。

これらの基材は、最終用途に応じた形状に加工されたものでも良いし、またPCM（プレコートメタル）塗装法が適用される形態、つまりおおまかに平板状の切板状基材であって本発明の方法により複層塗膜が形成された後に目的に応じた所定の形状に折り曲げ加工されるものであっても良いし、さらにはコイルコーティングのような完全に後加工に供される塗装システムに使用される基材でも良い。

また、必要に応じて、これらの基材上に中塗り塗料による塗膜が形成されたものも、被塗物として好適に使用できる。

ここにおいて、中塗り塗料とは、上記した基材上に、最終的に得られる複層塗膜の、平滑性、耐チッピング性、層間付着性の向上等のために塗布される塗料であって、かかる中塗り塗料としては、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、セルロース樹脂の如き各種主剤成分と、アミノ樹脂あるいはポリイソシアネート化合物の如き硬化剤成分とからなるような、有機溶剤型、

非分散型、粉体、水可溶型あるいは分散型の熱硬化性ないしは常温硬化性塗料がいずれも使用できる。

上記のベースコート塗料〔I〕とは、主として水または有機溶剤を媒体となる塗料をいう。水を媒体とするものの代表的なものを例示すると、(1) 水性樹脂をバインダーとするもの、(2) ディスパージョン(分散)タイプの樹脂をバインダーとするもの、(3) エマルジョン重合体をバインダーとするもの、などがある。(1) のタイプには、カルボキシル基を含有するビニル単量体を共重合することにより酸基を含有せしめたアクリル樹脂を、さらにアミン中和することにより完全水溶化せしめたものや、(2) のタイプにはアニオン形成性基を有する分散性ポリウレタン樹脂(特公平3-45755号公報に開示されている。)などがあり、また(3) のタイプには、架橋性重合体微粒子を含むエマルジョン重合体(特開昭56-157358号公報に開示されている。)水溶液からなるものなどがある。

有機溶剤を媒体とする塗料の代表的なものを例示すると、トルエン、キシレン等の有機溶剤に可溶な高分子、たとえば、水酸基を有するビニル樹脂の有機溶剤溶液と、このビニル共重合体中の水酸基と反応するアミノプラスチック、ポリイソシアネート類、ブロックポリイソシアネート類等とを組み合わせてなる塗料が挙げられる。

これらベースコート塗料〔I〕の中でも、主として水または有機溶剤を媒体とし、水酸基を有するビニル共重合体と、このビニル共重合体中の水酸基と反応するアミノプラスチック、ポリイソシアネート類、ブロックポリイソシアネート類などを組み合わせてなる塗料が好ましく、なかでも、被塗物との付着性の改良効果が著しいことから、水酸基を有するビニル共重合体とアミノプラスチックとを組み合わせてなる塗料が特に好ましい。

これらの水または有機溶剤を媒体としてなるベースコート塗料〔I〕は、これらの樹脂成分以外に酸化チタン等の無機顔料や体质顔料、さらに有機顔料あるいはアルミフレーク、マイカフレーク等の光輝性(メタリック調)顔料、硬化促進剤、レベリング剤等の添加剤を含有させることができる。

その上に塗装するトップコート塗料〔II〕としては、本発明の高沸点溶剤(C

1) を含有する 0.001～1 重量% 含有する粉体塗料 (X 2) が好適に使用される。当該粉体塗料 (X 2) を使用することにより、ピンホール等の塗膜欠陥のない塗膜を得ることができる。

さらに、本発明の製造方法、すなわち、硬化反応性基を有する常温固形の主剤樹脂 (A) と、該主剤樹脂 (A) の硬化反応性基と反応しうる常温固形の硬化剤 (B) と、沸点 150～300°C の高沸点有機溶剤 (C1) を含有する有機溶剤 (C) とを必須の構成成分として含んでなる粉体塗料原料溶液を、主剤樹脂 (A) と硬化剤 (B) とが実質的に硬化反応を起こさない温度で、かつ、高沸点有機溶剤 (C1) の一部乃至全部が残留する条件下で噴霧乾燥させることにより製造される粉体塗料 (X 1) を使用することにより、塗膜欠陥がなく、しかも平滑性にも優れる塗膜を得ることができる。

本発明におけるトップコート塗料 [II] には、透明でないものも含まれるが、特にベースコート塗料 [I] が着色ベースコート塗料である場合は、透明トップコート塗料が好ましい。当該透明トップコート塗料は、透明であれば顔料 (D) により着色されていてもよい。

以上に述べてきたように、本発明の製造方法により得られる粉体塗料、および本発明の粉体塗料は、常法により、上掲したような種々の被塗物基材類に塗布され、次いで、常法に従って、焼き付け乾燥せしめるということによって、塗膜の、とりわけ、硬化性、外観、耐候性ならびに機械的物性などに優れた塗膜を与えることが出来るものである。

実施例

次に、本発明を参考例、実施例及び比較例により、一層具体的に説明するが、本発明はこれらの例示例にのみ限定されるものではないのはいうまでもない。以下において、特に断りのない限りは、「部」は、すべて「重量部」を意味するものとする。

参考例 1 [主剤アクリル樹脂 (A) の調製]

攪拌機、温度計、コンデンサー及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、キシリレン 1800 部を仕込み、窒素雰囲気下に 135°C に昇温した。そこへ、メチル

メタクリレート 1890 部、n-ブチルメタクリレート 810 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 300 部、tert-ブチルパーオキシオクトエート 210 部、ジ tert-ブチルパーオキサイド 15 部及びキシレン 600 部からなる混合物を 6 時間にわたって滴下した。滴下終了後も同温度に 5 時間保持して重合反応を完結せしめることによって、水酸基価が 40 (mg-KOH/g) で、数平均分子量が 2,200 なる主剤樹脂 (A-1) の溶液 (A'-1) (不揮発分 56.9%) を得た。性状値を第 1 表 (1) に示す。

参考例 2、3 (同上)

使用する单量体類、重合開始剤、溶剤及び重合温度を、第 1 表 (1) ~ (2) に示すように変更した以外は、参考例 1 と同様にして、主剤アクリル樹脂 (A-2)、(A-3) の溶液 (A'-2)、(A'-3) を得た。性状値を第 1 表 (1)、(2) に併せて示す。

参考例 4 (同上)

攪拌機、温度計、コンデンサー及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、キシレン 1800 部及び、高沸点溶剤 (C1) として「ソルベッソ 150」(米国エクソン社製芳香族炭化水素含有混合炭化水素系溶剤) 8.0 部を仕込み、窒素雰囲気下に 135°C に昇温した。そこへ、スチレン 900 部、メチルメタクリレート 390 部、n-ブチルメタクリレート 510 部、グリシジルメタクリレート 1050 部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート 150 部、tert-ブチルパーオキシオクトエート 180 部、ジ tert-ブチルパーオキサイド 15 部及びキシレン 600 部からなる混合物を 6 時間にわたって滴下した。滴下終了後も同温度に 5 時間保持して重合反応を完結せしめることによって、エポキシ当量が 395 (g/当量) で、数平均分子量が 2,400 なる主剤樹脂 (A-4) の溶液 (A'-4) (不揮発分 57.1%) を得た。性状値を第 1 表 (2) に示す。

参考例 5 (同上)

窒素ガスで内部の空気を置換したステンレス製のオートクレーブに、メチルエチルケトン 1800 部を仕込み、135°C に昇温した。そこへ、メチルメタクリレート 1470 部、n-ブチルメタクリレート 330 部、グリシジルメタクリレ

ート 1200 部、*tert*-ブチルパーオキシオクトエート 225 部及びメチルエチルケトン 600 部からなる混合物を、6 時間にわたって滴下した。滴下終了後も同温度に 5 時間の間保持して重合反応を完結せしめることによって、エポキシ当量が 385 で、数平均分子量が 2,300 なる主剤アクリル樹脂 (A-5) の溶液 (A'-5) (不揮発分 57.5%) を得た。性状値を第 1 表 (3) に示す。

参考例 6 (同上)

使用する单量体類、重合開始剤、溶剤及び重合温度を、第 1 表 (3) に示すよう変更した以外は、参考例 1 と同様にして、主剤アクリル樹脂 (A-6) の溶液 (A'-6) を得た。性状値を第 1 表 (3) に示す。

第 1 表 (1)

		参考例	
		1	2
主剤樹脂溶液の呼称		A'-1	A'-2
单量体類	スチレン	—	420
	メチルメタクリレート	1890	1200
	n-ブチルメタクリレート	810	990
	2EHA	—	150
	HEMA	300	—
	メタクリル酸	—	240
重合開始剤	TBPO	210	225
	DTBP	15	—
溶 剂		Xy	Xy/BuAc = 9/1
重合温度 (°C)		135	125
性状値	樹脂の水酸基価	40	—
	樹脂の酸価	—	48
	樹脂の数平均分子量	2,200	2,800
	溶液の不揮発分 (%)	56.9	57.5

第1表 (2)

		参考例	
		3	4
主剤樹脂溶液の呼称		A' - 3	A' - 4
単量体類	スチレン メチルメタクリレート n-ブチルメタクリレート グリシジルメタクリレート E CHMMA	450 900 300 1350 —	900 390 510 1050 150
重合開始剤	T B P O D T B P	240 —	180 15
高沸点溶剤 (C1)	ソルベッソ 150	—	8.0
溶 剂		X y	X y
重合温度 (°C)		135	135
性状値	樹脂のエポキシ当量 樹脂の数平均分子量 溶液の不揮発分 (%)	345 2, 100 57. 2	395 2, 400 57. 1

第1表(3)

		参考例	
		5	6
主剤樹脂溶液の呼称		A' - 5	A'' - 6
単量体類	スチレン	—	600
	メチルメタクリレート	1470	420
	n-ブチルメタクリレート	330	495
	HEMA	—	180
	グリシジルメタクリレート	1200	405
	ECHMMA	—	900
重合開始剤		TBPO	225 195
溶 剤		MEK	EGMM
重合温度 (°C)		135	120
性状値	樹脂のエポキシ当量	385	430
	樹脂の数平均分子量	2,300	2,600
	溶液の不揮発分 (%)	57.5	57.2

《第1表の脚注》

Xy キシレン

BuAc 酢酸ブチル

5 MEK メチルエチルケトン

EGMM エチレングリコールモノメチルエーテル

2EHA 2-エチルヘキシルアクリレート

HEMA 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

ECHMMA 3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート

10 TBPO tert-ブチルパーオキシオクトエート

DTBP ジtert-ブチルパーオキサイドの略記。

ソルベッソ150 米国エクソン社製芳香族炭化水素含有混合炭化水素系溶剤

参考例7 [主剤ポリエステル樹脂(A)の調製]

攪拌機、温度計、精留塔及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、エチレング

15 リコール150部、ネオペンチルグリコール840部及びシクロヘキサンジメタ

ノール 165 部を仕込んで、窒素雰囲気下で搅拌を続けながら 150°C にまで昇温し、次いで、イソフタル酸 345 部、テレフタル酸 1500 部及びジブチル錫オキサイド 2 部を仕込んで、搅拌を続けながら 240°C にまで昇温した。

さらに、同温度で樹脂の酸価が 12 (mg KOH/g)、水酸基価が 26 (mg-KOH/g) になるまで脱水縮合反応を続行せしめた後、冷却し、キシレン 3000 部を加えることによって、数平均分子量が 2,900 なる主剤ポリエスチル樹脂 (A-7) の溶液を得た。以下、この溶液を (A'-7) と略記する。性状値を第 2 表 (1) に示す。

参考例 8、9 (同上)

10 使用する原料を、第 2 表に示すように変更した以外は、参考例 7 と同様にして、第 2 表 (1)、(2) に示すような性状値を有する、主剤ポリエステル樹脂溶液 (A'-8)、(A'-9) を得た。

参考例 10 (同上)

15 搅拌機、温度計、精留塔および窒素ガス導入口を備えた反応容器に、エチレングリコール 180 部、ネオペンチルグリコール 876 部及び水添ビスフェノール A 135 部を仕込んで、窒素雰囲気下で搅拌を続けながら 150°C にまで昇温し、次いで、テレフタル酸 1500 部、ヘキサヒドロ無水フタル酸 300 部、トリメチロールプロパン 9 部及びジブチル錫オキサイド 2 部を仕込んで、搅拌を続けながら 240°C にまで昇温した。

20 さらに、同温度で樹脂の水酸基価が 35 (mg KOH/g) になるまで、脱水縮合反応を続行せしめた後、冷却して取り出した。取り出した主剤ポリエステル樹脂 (A-10) を室温まで冷却した後、粗粉碎した。この主剤ポリエステル樹脂 (A-10) 1350 部に酢酸エチル 1650 部を加えて溶解させることによって、数平均分子量が 3,200 なる主剤ポリエステル樹脂 (A-10) の溶液 25 (A'-10) を得た。性状値を第 2 表 (2) に示す。

第2表(1)

主剤樹脂溶液の呼称	参考例	
	7	8
A' - 7	A' - 8	
イソフタル酸	345	—
テレフタル酸	1500	1710
シクロヘキサンジカルボン酸	—	225
エチレングリコール	150	120
ネオペンチルグリコール	840	936
シクロヘキサンジメタノール	165	—
トリメチロールプロパン	—	9
溶 剤	キシレン	MIBK
性 樹脂の酸価	12	31
状 樹脂の水酸基価	26	—
值 樹脂の数平均分子量	2,900	3,700
溶液の不揮発分 (%)	50.1	49.8

第2表(2)

主剤樹脂溶液の呼称	参考例	
	9	10
イソフタル酸	450	-
テレフタル酸	1440	1500
ヘキサヒドロ無水フタル酸	-	300
エチレングリコール	240	180
ネオペンチルグリコール	855	876
水添ビスフェノールA	-	135
トリメチロールプロパン	15	9
溶 剤	キシレン／ シクロヘキ サノン =5/5	酢酸エチル
性	樹脂の水酸基価	27
状	樹脂の数平均分子量	4,200
值	溶液の不揮発分 (%)	50.3
		35
		3,200
		45.1

《第2表の脚注》

MIBK……………メチルイソブチルケトン

参考例11（硬化反応性基を有する流動調整剤の調製）

5 搅拌機、温度計、コンデンサー及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、キシレン450部を仕込み、窒素雰囲気下に120℃に昇温した。そこへ、2-エチルヘキシルアクリレート300部、n-ブチルメタクリレート100部、グリジルメタクリレート300部、tert-ブチルパーオキシオクトエート10部及びキシレン200部からなる混合物を6時間にわたって滴下した。滴下終了後10も同温度に5時間保持して重合反応を完結せしめることによって、エポキシ当量が480(g/当量)で、数平均分子量が4,500なるエポキシ基含有流動調整剤(L)の溶液(L') (不揮発分60.8%)を得た。

参考例12（粉体塗料原料溶液の調製）

攪拌機、温度計、コンデンサー及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、メチルエチルケトン 1454 部を仕込み、攪拌しながら「B1530」（ドイツ国ヒュルス社製のブロック・イソシアネート化合物）156 部、「サイメル 300」（三井サイアナミッド社製のヘキサメトキシメチロールメラミン）25 部、ジブチル錫ラウレート 2 部、ベンゾイン 5 部及び KP322（信越化学（株）製のシリコーン系流動調整剤）2 部と、高沸点溶剤（C1）として、「ソルベッソ 100」（米国エクソン社製の芳香族炭化水素含有混合炭化水素系溶剤）3.2 部を加え、さらに参考例 1 で得られた主剤アクリル樹脂溶液（A' - 1）1536 部を加えて、さらに攪拌して、室温で均一で透明な粉体塗料原料溶液（S - 1）を得た。この溶液（S - 1）の性状値を第 4 表（1）に示す。

参考例 13～16（同上）

使用する主剤樹脂溶液、硬化剤、各種添加剤及び希釈溶剤を第 3 表（1）、（2）に示すように変更した以外は、参考例 12 と同様にして、粉体塗料原料溶液（S - 2）～（S - 5）を得た。それぞれの性状値をまとめて第 4 表（1）、（2）に示す。

参考例 17 [顔料を分散した粉体塗料原料溶液の調製]

参考例 6 で得られた主剤アクリル樹脂溶液（A' - 6）1352 部に、顔料として「タイペーク CR-90」（石原産業（株）製の、ルチル型酸化チタン）430 部を加え、サンドミルで分散することにより、白色顔料分散樹脂溶液を調製した。

次に、攪拌機、温度計、コンデンサー及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、メチルエチルケトン 2000 部、メチルイソブチルケトン 479 部及びイソブタノール 275 部を仕込み、攪拌しながら「B1530」87 部、ドデカン二酸 188 部、ベンゾイン 5 部及び「アクロナール 4F」（ドイツ国 BASF 社製の流動調整剤）5 部と、高沸点溶剤（C1）として、「IP ソルベント 2028」3.0 部を加え、さらに調製した白色顔料分散樹脂溶液を加えて攪拌することにより、着色粉体塗料原料溶液（S - 6）を得た。この溶液（S - 6）の性状値を第 4 表（3）に示す。

参考例 18, 19

参考例 6 と同様にして主剤アクリル樹脂溶液を調製し、分散する顔料を、第 3 表（3）に示すように変更した以外は、参考例 17 と同様にして、着色粉体塗料原料溶液（S-7）、（S-8）を得た。これらの溶液の性状値を第 4 表（3）に併せて示す。

5 参考例 20～23（同上）

使用する主剤樹脂溶液、硬化剤、顔料、各種添加剤及び希釈溶剤を第 3 表（4）、（5）に示すように変更した以外は、参考例 17 と同様にして、粉体塗料原料溶液（S-9）～（S-12）を得た。それぞれの性状値をまとめて第 4 表（4）、（5）に示す。

第 3 表（1）

		参考例		
		12	13	14
粉体塗料原料溶液の呼称		S-1	S-2	S-3
主剤樹脂溶液	A' - 1	1536	-	-
	A' - 2	-	1719	-
	A' - 3	-	-	1425
硬化剤	B1530	156	-	-
	TGIC	-	83	-
	ドデカン二酸	-	-	242
	サイメル300	25	-	-
触媒	ジブチル錫ラウレート	2	-	-
添加剤	ベンゾイン	5	5	5
	KP322	2	2	2
	流動調整剤（L'）	-	-	35
希釈溶剤	アセトン	-	475	-
	メチルエチルケトン	1454	1108	264
	イソプロパノール	-	-	1057
高沸点溶剤(C1)	ソルベッソ100	3.2		
	ソルベッソ150			1.1
	エチルカルビトール		0.5	

第3表(2)

		参考例	
		15	16
粉体塗料原料溶液の呼称		S-4	S-5
主剤樹脂溶液	A'-4	1468	-
	A'-5	-	1453
硬化剤	B1530	-	-
	ドデカン二酸	213	225
添加剤	ベンゾイン	5	5
	KP322	2	2
希釈溶剤	メチルエチルケトン	601	-
	メチルイソブチルケトン	-	367
	酢酸ブチル	79	-
	メタノール	-	245
	イソプロパノール	901	611
高沸点 溶剤(C1)	IPソルベント1620	-	3.2

第3表(3)

		参考例		
		17	18	19
粉体塗料原料溶液の呼称		S-6	S-7	S-8
主剤樹脂溶液	A'-6	1352	1352	1352
硬化剤	B1530 ドデカン二酸	87 188	87 188	87 188
顔料	CR-90 アストケンブルーNK MA100	430 — —	— 111 —	— — 53
添加剤	ベンゾイン アクロナール 4F	5 5	5 5	5 5
希釈溶剤	メチルエチルケトン メチルイソブチル ケトン イソブタノール	2000 479 — 275	2000 479 — 275	2000 479 — 275
高沸点 溶剤(Cl)	IPソルベント 2028	3.0	3.0	3.0

第3表(4)

		参考例	
		20	21
粉体塗料原料溶液の呼称		S-9	S-10
主剤樹脂溶液	A'-7	1479	-
	A'-8	-	1673
硬化剤	B1530	96	-
	エピクロン4050	163	-
	A-229-30	-	150
	XL-552	-	17
触媒	ジブチル錫ラウレート	2	-
顔料	CR-90	430	430
添加剤	ベンゾイン	5	5
	アクロナール4F	5	5
希釈溶剤	酢酸エチル	2259	2167
	酢酸ブチル	1000	-
(C1)	イクリンルペントNo.7	10.1	
	イソホロン		0.2

第3表(5)

		参考例	
		22	23
粉体塗料原料溶液の呼称		S-11	S-12
主剤樹脂溶液	A'-9 A'-10	1759 —	— 1894
硬化剤	B1530 BF1540	115 —	103 43
触媒	ジブチル錫ラウレート	2	2
顔料	CR-90	430	430
添加剤	ベンゾイン アクロナール4F	5 5	5 5
希釈溶剤	酢酸エチル 酢酸ブチル イソプロパノール	2394 266 —	1493 — 166
高沸点溶 剤(C1)	ソルベッソ200 アイソパーM	4.3	2.9

《第3表の脚注》

- B1530……………独国ヒュルス社製「VESTAGON B1530」（イソホロンジイソシアネートのヌレート体をε-カプロラクタムでブロック化せしめた形のブロック・イソシアネート化合物）
- BF1540……………独国ヒュルス社製「VESTAGON BF1540」（イソホロンジイソシアネートをウレトジオン結合で以ってセルフブロック化せしめた形のブロック・イソシアネート化合物）
- TGIC……………トリグリシジルイソシアヌレート
- エピクロン4050…大日本インキ化学工業（株）製エポキシ樹脂
- A-229-30………大日本インキ化学工業（株）製エポキシ基含有アクリル樹脂「ファインディック A-229-30」
- XL-552……………スイス国エムス社製の酸アミド化合物「PRIMID XL-552」

- サイメル300………三井サイテック（株）社製ヘキサメトキシメチル化メラミン・ホルムアルデヒド樹脂
- CR-90……………石原産業（株）製ルチル型酸化チタン「タイペーク CR-90」
- 5 ファーストゲンブルー NK…大日本インキ化学工業（株）社製
フタロシアニン系青色有機顔料
- MA100……………三菱化学（株）社製カーボンブラック顔料
- KP322……………信越化学（株）製シリコーン系流動調整剤
- アクロナール 4F…独国BASF社製流動調整剤
- 10 ソルベッソ100………米国エクソン社製芳香族炭化水素含有混合炭化水素溶剤
ソルベッソ150………同上
ソルベッソ200………同上
IPソルベント1620………出光石油化学（株）社製脂肪族炭化水素含有
混合炭化水素系溶剤
- 15 IPソルベント2028………同上
エクソンソルベント No. 7…米国エクソン社製脂肪族炭化水素含有
混合炭化水素溶剤
アイソパー M………同上

第4表(1)

		参考例		
		1 2	1 3	1 4
粉体塗料原料溶液の呼称		S - 1	S - 2	S - 3
性状値	不揮発分 (%)	3 3	3 1	3 5
	全溶剤中で 沸点が100℃以下の 溶剤が占める割合 (%)	6 9	6 8	6 9
	粉体塗料原料溶液中の固形 分100部に対する高沸点 溶剤(C1)の量(部)	0. 1	0. 05	0. 1
	炭素数4以下のアルコール 量の脂肪族二塩基酸の量に 対する重量比	-	-	4. 4

第4表(2)

		参考例	
		1 5	1 6
粉体塗料原料溶液の呼称		S - 4	S - 5
性状値	不揮発分 (%)	3 2	3 6
	全溶剤中で 沸点が100℃以下の 溶剤が占める割合 (%)	6 8	8 0
	粉体塗料原料溶液中の固形分 100部に対する高沸点溶剤 (C1)の量(部)	0. 2	0. 3
	炭素数4以下のアルコール 量の脂肪族二塩基酸の量に 対する重量比	4. 2	3. 8

第4表(3)

		参考例		
		17	18	19
粉体塗料原料溶液の呼称	S-6	S-7	S-8	
性 状 不揮発分 (%)	30	26	25	
全溶剤中で 沸点が100℃以下の 溶剤が占める割合 (%)	60	60	60	
值 粉体塗料原料溶液中の固形分 100部に対する高沸点溶剤 (CI) の量 (部)	0.2	0.3	0.3	
性 状 炭素数4以下のアルコール 量の脂肪族二塩基酸の量に 対する重量比	4.6	4.6	4.6	

第4表(4)

		参考例	
		20	21
粉体塗料原料溶液の呼称	S-9	S-10	
性 状 不揮発分 (%)	27	32	
全溶剤中で 沸点が100℃以下の 溶剤が占める割合 (%)	56	72	
值 粉体塗料原料溶液中の固形分 100部に対する高沸点溶剤 (CI) の量 (部)	0.7	0.01	

第4表(5)

		参考例	
		22	23
粉体塗料原料溶液の呼称		S-11	S-12
性 状 值	不揮発分 (%)	29	35
	全溶剤中で 沸点が100℃以下の 溶剤が占める割合 (%)	68	99.9
	粉体塗料原料溶液中の固形分 100部に対する高沸点溶剤 (C1) の量 (部)	0.3	0.2

実施例1

溶剤回収装置を備えた防爆型の垂直下降並流式噴霧乾燥装置で、噴霧方式として回転円盤式を用いて粉体塗料を製造した。円盤の回転速度を15,000 r p mとし、熱源ガスとしては窒素ガスを用い、原料溶液と熱源ガスを垂直下降並流式で接触させた。ガスの温度は120℃に設定した。60℃に予備加熱した粉体塗料原料溶液(S-1)を供給速度0.5 kg/hで噴霧乾燥装置中に噴霧し、装置内で乾燥された粉体塗料の粒子をサイクロンで捕集することによって、平均粒子径15 μmの粉体塗料を得た。粒子の形状はほとんどが球状であった。また得られた粉体塗料の不揮発分は99.3%で、高沸点溶剤(C1)である「ソルベッソ100」の含有量を測定したところ、0.09重量%であった。

実施例2～12(同上)

粉体塗料原料溶液(S-1)の代わりに粉体塗料原料溶液(S-2)～(S-12)を用い、粉体塗料原料溶液の予備加熱温度と、熱源ガスの温度を第5表(1)～(5)に示すように変更した以外は実施例1と同様にして、粉体塗料(P-2)～(P-12)を得た。ただし、(P-6)～(P-8)については、さらに2次乾燥として、真空乾燥機で60℃で8時間乾燥を行った。粉末塗料の性状値を第5表(1)～(5)に示す。

比較例1

参考例16と同様にして粉体塗料原料溶液(S-5)を調製し、熱源ガスの温

度を 170°C に変更した以外は実施例 5 と同様にして粉体塗料を製造しようとしたが、得られた粒子はゲル化、凝集していた。その性状値を第 5 表（6）に示す。

比較例 2

5 粉体塗料原料溶液を調製する時の、ソルベッソ 150 の添加量を 55 部に変更した以外は参考例 14 と同様にして粉体塗料原料溶液を調製し、実施例 3 と同様にして粉体塗料を製造したが、塗料の乾燥が不十分で固体粒子が得られなかった。さらに二次乾燥として、60°C で 8 時間真空乾燥したが、固体粒子は得られなかった。その性状値を第 5 表（6）に示す。

第 5 表（1）

	実施例			
	1	2	3	
粉体塗料の呼称	P-1	P-2	P-3	
粉体塗料原料溶液	S-1	S-2	S-3	
予備加熱温度 (°C)	60	40	35	
熱源ガス温度 (°C)	120	100	60	
性 状 值	外観 (目視) 噴霧乾燥後の 粒子の不揮発分 (%) 高沸点溶剤 (CI) の 含有率 (重量 %)	白色粒状 99.3 0.09	白色粒状 99.5 0.04	白色粒状 99.4 0.08

第5表(2)

		実施例	
		4	5
粉体塗料の呼称		P-4	P-5
粉体塗料原料溶液		S-4	S-5
予備加熱温度 (°C)		40	25
熱源ガス温度 (°C)		70	45
性 状 值	外観 (目視)	白色粒状	白色粒状
	噴霧乾燥後の 粒子の不揮発分 (%)	99.5	99.5
	高沸点溶剤 (C1) の 含有率 (重量%)	0.18	0.27

第5表(3)

		実施例		
		6	7	8
粉体塗料の呼称		P-6	P-7	P-8
粉体塗料原料溶液		S-6	S-7	S-8
予備加熱温度 (°C)		40	40	40
熱源ガス温度 (°C)		90	90	90
性 状 值	外観 (目視)	白色粒状	青色粒状	黒色粒状
	噴霧乾燥後の 粒子の不揮発分 (%)	99.5	99.5	99.4
	二次乾燥 (真空乾燥) 後 の粒子の不揮発分 (%)	99.5	99.6	99.6
	高沸点溶剤 (C1) の 含有率 (重量%)	0.19	0.28	0.27

第5表(4)

		実施例	
		9	10
粉体塗料の呼称	P-9	P-10	
粉体塗料原料溶液	S-9	S-10	
予備加熱温度 (°C)	40	45	
熱源ガス温度 (°C)	100	90	
性 状 值	外観 (目視)	白色粒状	白色粒状
	噴霧乾燥後の 粒子の不揮発分 (%)	99.1	99.2
	二次乾燥 (真空乾燥) 後 の粒子の不揮発分 (%)	99.4	-
	高沸点溶剤 (C1) の 含有率 (重量 %)	0.65	0.01

第5表(5)

		実施例	
		11	12
粉体塗料の呼称	P-11	P-12	
粉体塗料原料溶液	S-11	S-12	
予備加熱温度 (°C)	50	60	
熱源ガス温度 (°C)	110	120	
性 状 值	外観 (目視)	白色粒状	白色粒状
	噴霧乾燥後の 粒子の不揮発分 (%)	99.2	99.4
	高沸点溶剤 (C1) の 含有率 (重量 %)	0.29	0.19

第5表(6)

		比較例	
		1	2
粉体塗料原料溶液		S-5	S-3
予備加熱温度 (°C)		25	60
熱源ガス温度 (°C)		170	120
性 状 值	外観 (目視)	ゲル物粒子	粘調液体
	噴霧乾燥後の 粒子の不揮発分 (%)	99.7	94.3
	二次乾燥 (真空乾燥) 後 の粒子の不揮発分 (%)	-	94.5
	高沸点溶剤 (CI) の 含有率 (重量%)	0.17	4.8

比較参考例1 (従来の製造方法による透明トップコート塗料[II]の調製)

参考例5で得られた主剤アクリル樹脂溶液(A'-5)の1536部を、150°C、30 h Paの条件下で減圧して溶剤を留去し、主剤アクリル樹脂(A-5)を得た。得られた主剤アクリル樹脂(A-5)を粗粉碎し、さらに参考例16と同じ配合量で、硬化剤、触媒及び各種添加剤をドライブレンドし、「コニーダー PR-46」(スイス国ブス社製の押出混練機)で以て溶融混練した。冷却後、粉碎し、150メッシュの篩を用いて、当該篩を通過した粉碎分級物を集めて透明トップコート塗料(P-15)を得た。

10 比較参考例2 (従来の製造方法による粉体塗料の調製)

参考例6と同様にして得られた主剤アクリル樹脂溶液(A'-6)の1352部を、150°C、30 h Paの条件下で減圧して溶剤を留去し、主剤アクリル樹脂(A-6)を得た。得られた主剤アクリル樹脂(A-6)を粗粉碎し、さらに参考例17と同じ配合量で、硬化剤、触媒、顔料、各種添加剤、及び高沸点溶剤(C1)をドライブレンドし、「コニーダー PR-46」(スイス国ブス社製の押出混練機)で以て溶融混練した。冷却後、粉碎し、150メッシュの篩を用いて、当該篩を通過した粉碎分級物を集めて粉体塗料(P-16)を得た。

比較参考例3

比較参考例 2 と同様にして主剤アクリル樹脂（A－6）を調製し、参考例 1 8 と同じ配合量で、硬化剤、触媒、顔料及び各種添加剤をドライブレンドし、「コニーダー PR－46」（スイス国ブス社製の押出混練機）で以て溶融混練した。冷却後、粉碎し、150メッシュの篩を用いて、当該篩を通過した粉碎分級物を
5 集めて粉体塗料（P－17）を得た。

比較参考例 4

比較参考例 2 と同様にして主剤アクリル樹脂（A－6）を調製し、参考例 1 9 と同じ配合量で、硬化剤、触媒、顔料及び各種添加剤をドライブレンドし、「コニーダー PR－46」（スイス国ブス社製の押出混練機）で以て溶融混練した。
10 冷却後、粉碎し、150メッシュの篩を用いて、当該篩を通過した粉碎分級物を集めて粉体塗料（P－18）を得た。

比較参考例 5（同上）

参考例 1 0 で得られた主剤ポリエステル樹脂（A－1 0）の384部に、参考例 2 3 と同じ配合量の硬化剤、触媒、顔料及び各種添加剤をドライブレンドし、
15 「コニーダー PR－46」（スイス国ブス社製の押出混練機）で以て溶融混練した。冷却後、粉碎し、150メッシュの篩を用いて、当該篩を通過した粉碎分級物を集めて粉体塗料（P－19）を得た。

参考例 2 4 [着色ベースコート塗料〔I〕の調製]

[水性樹脂〔W〕の調製]

20 搅拌機、温度計、コンデンサーおよび窒素ガス導入口を備えた反応容器に、脱イオン水680部、過硫酸アンモニウム2部および「T r i t o n X－20 0」（アメリカ国ローム・アンド・ハース社製のアニオン性界面活性剤の商品名）15部を加え、95℃に加熱した。下記アクリル単量体成分の水性乳化液をこの95℃の反応系に4時間かけて滴下し、その滴下終了後もさらに3時間保持した。その後、反応液を冷却し、ジメチルエタノールアミン5部と脱イオン水40部を添加した。かくして安定な固形分45%の水性アクリル樹脂の乳白色の分散液を得た。これを水性樹脂〔W〕と略記する。
25

アクリル単量体成分：

メチルメタクリレート

450 部

	エチルアクリレート	350	部
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	150	部
	アクリル酸	20	部
	エチレングリコールジーメタクリレート	30	部
5	n-オクチルメルカプタン	5	部
	過硫酸アンモニウム	4	部
	T r i t o n X - 2 0 0 (アメリカ国ローム・アンド・ハース社製 アニオン性界面活性剤)	15	部
10	エマルゲン840s (花王アトラス社製 ノニオン性界面活性剤)	10	部
	脱イオン水	530	部

(増粘剤〔AW〕の調製)

「アクリゾールA S E - 6 0」(米国ローム・アンド・ハース社製の増粘剤：固形分28%)64部に、ジメチルエタノールアミン6部および脱イオン水530部を添加して、固形分が3%なる目的物を得た。この増粘剤を〔AW〕と略記する。

〔着色ベースコート塗料〔I〕の調製〕

水性樹脂〔W〕100部に、増粘剤〔AW〕10部、サイメル300(三井サイアナミド社製のヘキサメトキシメチル化メラミン)5部、パラトルエンスルフオニ酸1部、アルミペースト分散液#4919(東洋アルミニウム(株)製品アルミペースト)3部、アルミペースト分散液#55-519(同社製)1.5部にイソプロパノール12部を混合し、脱イオン水で粘度16秒(フォードカップNo4/20℃)に調製した。これを着色ベースコート塗料〔I〕と略記する。

実施例15(従来の製造方法による高沸点溶剤を含有する粉体塗料の調製)

参考例6と同様にして得られた主剤アクリル樹脂溶液(A'-6)の1352部を、150℃、30hPaの条件下で減圧して溶剤を留去し、主剤アクリル樹脂(A-6)を得た。得られた主剤アクリル樹脂(A-6)を粗粉碎し、さらに参考例17と同じ配合量で、硬化剤、触媒、顔料及び各種添加剤をドライブレンドし、「コニーダー PR-46」(スイス国ブス社製の押出混練機)で以て溶

融混練した。冷却後、粉碎し、150メッシュの篩を用いて、当該篩を通過した粉碎分級物を集めて粉体塗料（P-20）を得た。

0. 8mm厚の磷酸亜鉛処理鋼板上に、得られた粉体塗料（P-20）を60 μm の膜厚になるように静電塗装した。塗装した試験板を160°Cで20分間焼き付け硬化させることによって、塗板を得た。得られた硬化塗膜の性状を第6表（1）に示す。

実施例16

0. 8mm厚の磷酸亜鉛処理鋼板上に、白色アルキドメラミン溶剤系塗料を30 μm の膜厚になるようにスプレー塗装し、140°Cで30分間焼き付け硬化させた後、その上に実施例1で得られた粉体塗料（P-1）を60 μm の膜厚になるように静電塗装した。塗装した試験板を180°Cで20分間焼き付け硬化させることによって、塗板を得た。得られた硬化塗膜の性状を第6表（1）に示す。

実施例17（本発明の製造方法により製造した粉体塗料の硬化塗膜の性状）

着色ベースコート塗料〔I〕、および、透明トップコート塗料を使用して、次に示すような塗膜形成方法に従って、塗膜を作製した。

被塗物として使用する基材としては、「ボンデライト#3030」（日本パーカライジング（株）製の磷酸亜鉛系処理剤で以て処理された軟鋼板）に、エポキシ樹脂系カチオン電着塗料を電着塗装せしめたものに、メラミン硬化ポリエステル樹脂系中塗り塗料を塗装せしめたものを用いた。

この基材上に、参考例24で得られた着色ベースコート塗料〔I〕を温度が25°Cで、かつ相対湿度が65～70%なる塗装雰囲気下で乾燥膜厚が20 μm になるように、それぞれ2回にわけて塗装し、焼き付けを行って、複層塗膜を有する被塗物を得た。こうした2回の塗装の間に2分間のセッティングを行った。1回目の塗装時のスプレーガンのエアー圧は5（Kg/cm²）、塗料の流速は400（m/分）とし、2回目の塗装時には、塗料の流速は200（m/分）とし、被塗物とスプレーガンとの距離は40cmとした。尚、基材上における塗布面が、常に吐出方向に対し垂直となるように、この基材は保持されていた。

かかる2回の塗装の後、被塗物を30°Cの温度で5分間風乾せしめ、さらに室温まで冷却せしめてから、透明トップコート塗料として実施例3で得られた粉体

塗料（P－3）を、静電粉体塗装により乾燥膜厚が $60\ \mu\text{m}$ となるように塗布し、 $140^\circ\text{C}/30$ 分間の焼き付けを行った。

かくして得られた、被塗物上の複層粉体塗膜について、塗膜外観の評価を行った。それらの結果をまとめて第6表（2）に示した。

5 実施例 18（同上）

使用する粉体塗料、焼き付け温度を第6表（2）に示すように変更した以外は実施例17と同様にして、塗板を得た。得られた硬化塗膜の性状を第6表（2）に示す。

実施例 19

10 0.8mm厚の磷酸亜鉛処理鋼板上に、実施例9で得られた粉体塗料（P－9）を $60\ \mu\text{m}$ の膜厚になるように静電塗装した。塗装した試験板を 200°C で20分間焼き付け硬化させることによって、塗板を得た。得られた硬化塗膜の性状を第6表（3）に示す。

実施例 20

15 使用する粉体塗料、焼付温度を第6表（3）に示すように変更した以外は実施例19と同様にして、塗板を得た。得られた硬化塗膜の性状を第6表（3）に示す。

比較例 3

20 使用する粉体塗料を、第6表（4）に示すように変更した以外は、実施例17と同様にして、塗板を得た。得られた硬化塗膜の性状を第6表（4）に示す。

比較例 4

使用する粉体塗料を、第6表（4）に示すように変更した以外は、実施例19と同様にして、塗板を得た。得られた硬化塗膜の性状を第6表（4）に示す。

第6表(1)

				実施例	
				15	16
粉体塗料				P-20	P-1
焼き付け温度 (℃)				160	180
性 状 值	外 観	目視	平滑性	○	○
			塗膜欠陥の有無	○	○
		60度光沢		91	92

第6表(2)

				実施例	
				17	18
粉体塗料				P-3	P-5
焼き付け温度 (℃)				140	140
性 状 值	外 観	目視	平滑性	○	○
			塗膜欠陥の有無	○	○
		60度光沢		94	93

第6表(3)

				実施例	
				19	20
粉体塗料				P-9	P-10
焼き付け温度 (℃)				200	180
性 状 值	外 観	目視	平滑性	○-○	○-○
			塗膜欠陥の有無	○	○
		60度光沢		91	90

第6表(4)			比較例	
			3	4
粉体塗料			P-16	P-19
焼き付け温度(℃)			140	200
性 状	外 観	目視	平滑性	○-△
			塗膜欠陥の有無	○
值			60度光沢	87 85

《第6表の脚注》

塗膜欠陥の有無……塗膜表面の、ワキ、ヘコミ、ピンホール等の塗膜欠陥の生じた個数
(塗板100平方cm当たり)で判定

- 5 ◎ : 0個
 　○ : 1~2個
 　△ : 3~10個
 　× : >10個

参考例25 [標準色粉体塗料(PC-1)の調製]

10 使用する顔料を「CR-90」300.7部、「ファストゲンブルー NK」33.4部に変更した以外は、比較参考例2と同様にして標準色粉体塗料(PC-1)を調製した。得られた標準色粉体塗料(PC-1)を使用して、実施例19と同様にして塗板を作成した。

参考例26 [標準色粉体塗料(PC-2)の調製]

15 使用する顔料を「CR-90」301.9部、「MA100」15.9部に変更した以外は、比較参考例2と同様にして標準色粉体塗料(PC-2)を調製した。得られた標準色粉体塗料(PC-2)を使用して、実施例19と同様にして塗板を作成した。

実施例21 (本発明の製造方法による色彩を調整した着色粉体塗料の調製)

20 参考例17, 18と同様にして、粉体塗料原料溶液(S-6)、(S-7)を調製し、次いで、(S-6)/(S-7)=713/287の比率となるように

混合して（顔料の混合比率：「CR-90」／「ファーストゲンブルー NK」=90／10）、粉体塗料原料溶液（S-15）を調製した。この粉体塗料原料溶液（S-15）を実施例6と同様にして噴霧乾燥し、着色粉体塗料（P-21）を得た。得られた粉体塗料（P-21）を使用して、実施例19と同様にして塗板を作成した。得られた塗膜の色彩を参考例25で作成した標準色粉体塗料（PC-1）の塗膜と比較した結果を第7表（1）に示す。

比較例5（ドライブレンド法による色彩を調整した着色粉体塗料の調製）

比較参考例2、3で得られた粉体塗料（P-16）と（P-17）を、（P-16）／（P-17）=747／253の比率でドライブレンドして、着色粉体塗料（P-22）を製造した。得られた着色粉体塗料（P-22）を使用して、実施例19と同様にして塗板を作成した。得られた塗膜は、まだら模様で、均一な色彩の塗膜が得られなかった。参考例25で作成した標準色粉体塗料（PC-1）の塗膜と比較した結果を第7表（1）に示す。

実施例22

参考例17、19と同様にして、粉体塗料原料溶液（S-6）、（S-8）を調製し、次いで、（S-6）／（S-8）=718／282の比率となるように混合して（顔料の混合比率：「CR-90」／「MA100」=95／5）、粉体塗料原料溶液（S-16）を調製した。この粉体塗料原料溶液（S-16）を実施例6と同様にして噴霧乾燥し、着色粉体塗料（P-23）を得た。

得られた粉体塗料（P-23）を使用して、実施例19と同様にして塗板を作成した。得られた塗膜の色彩を参考例26で作成した標準色粉体塗料（PC-2）の塗膜と比較した結果を第7表（2）に示す。

比較例6

比較参考例2、4で得られた粉体塗料（P-16）と（P-18）を、（P-16）／（P-18）=758／242の比率でドライブレンドして（顔料の混合比率：「CR-90」／「MA100」=95／5）、着色粉体塗料（P-24）を製造した。得られた着色粉体塗料（P-24）を使用して、実施例19と同様にして塗板を作成した。得られた塗膜は、まだら模様で、均一な色彩の塗膜が得られなかった。参考例26で作成した標準色粉体塗料（PC-2）の塗膜と

比較した結果を第7表(2)に示す。

第7表(1)				実施例21	比較例5
粉体塗料				P-21	P-22
焼き付け温度(℃)				180	180
性状 値	外観	目視	平滑性	◎-○	△
			塗膜欠陥の有無	◎	○
		60度光沢		90	75
標準塗料(PC-1)との色差				◎	×

第7表(2)				実施例22	比較例6
粉体塗料				P-23	P-24
焼き付け温度(℃)				180	180
性状 値	外観	目視	平滑性	◎-○	△
			塗膜欠陥の有無	◎	○
		60度光沢		88	66
標準塗料(PC-2)との色差				◎	×

《第7表の脚注》

5 塗膜欠陥の有無……塗膜表面の、ワキ、ヘコミ、ピンホール等の塗膜欠陥の生じた個数

(塗板100平方cm当たり)で判定

◎ : 0個

○ : 1~2個

△ : 3~10個

10 × : >10個

標準塗料との色差…塗膜の色彩の状態を目視で判定

◎ : 均一な色彩で標準塗料との差が認められない

○ : 均一な色彩であるが標準塗料と比較すると色彩に差が認められる

△：色彩にムラがみられ標準塗料との色彩の差が大きい

×：二色のまだら模様で標準塗料との色彩の差も著しく大きい

産業上の利用可能性

5 以上において詳述したように、本発明の粉体塗料の製造方法は、従来の粉体塗料の製造方法でとられているような長くて複雑な製造工程を得ることなく、容易にかつ低コストで製造可能で、しかも製造時にゲル化を起こす恐れのない極めて実用性の高いものである。そして、本発明の粉体塗料は平滑性に優れる塗膜を形成することができるもので、特に沸点150～300°Cの高沸点有機溶剤(C1)
10 を含有する有機溶剤(C)を用いてなる粉体塗料は、ワキやピンホールのような塗膜欠陥を生じることのない塗膜を形成することができる。さらに本発明の塗膜形成方法によれば、本発明の粉体塗料をトップコート塗料として使用することにより、平滑性に優れた塗膜が得られる。

請 求 の 範 囲

1. 硬化反応性基を有する常温固形の主剤樹脂（A）と、該主剤樹脂（A）の硬化反応性基と反応しうる常温固形の硬化剤（B）と、沸点150～300°Cの高沸点有機溶剤（C1）を含有する有機溶剤（C）とを必須の構成成分として含んでなる粉体塗料原料溶液を、主剤樹脂（A）と硬化剤（B）とが実質的に硬化反応を起こさない温度で、かつ、高沸点有機溶剤（C1）の一部乃至全部が残留する条件下で噴霧乾燥させて、高沸点有機溶剤（C1）の含有率が0.005～1重量%の粉体塗料を得ることを特徴とする、粉体塗料の製造方法。

10

2. 粉体塗料原料溶液として、硬化反応性基を有する常温固形の主剤樹脂（A）と、該主剤樹脂（A）の硬化反応性基と反応しうる常温固形の硬化剤（B）と、沸点150～300°Cの高沸点有機溶剤（C1）を含有する有機溶剤（C）と、顔料（D）を必須の構成成分として含んでなる原料溶液を用いる、請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

15

3. 粉体塗料原料溶液の色彩調整を行った後、噴霧乾燥させる、請求の範囲第2項記載の粉体塗料の製造方法。

20

4. 有機溶剤（C）のうち、常圧における沸点が100°C以下の有機溶剤の占める割合が65重量%以上である、請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

25

5. 主剤樹脂（A）の硬化反応性基が、エポキシ基、カルボキシル基および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

6. 主剤樹脂（A）の硬化反応性基の少なくとも一種がエポキシ基であり、硬化剤（B）が脂肪族二塩基酸である、請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

7. 脂肪族二塩基酸が、ドデカン二酸である、請求の範囲第6項記載の粉体塗料の製造方法。

5 8. 有機溶剤 (C) が、炭素数4以下のアルコールを含んでなり、かつその炭素数4以下のアルコールの量が、粉体塗料原料溶液中に含まれる脂肪族二塩基酸に対して、重量比で4倍以上である、請求の範囲第6項記載の粉体塗料の製造方法。

10 9. 粉体塗料原料溶液を、40～130℃で噴霧乾燥させる、請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

10 10. 硬化反応性基を有する常温固形の主剤樹脂 (A) と、該主剤樹脂 (A) の硬化反応性基と反応しうる常温固形の硬化剤 (B) と、沸点150～300℃の高沸点有機溶剤 (C1) とを含有し、かつ、高沸点有機溶剤 (C1) の含有率が0.005～1重量%であることを特徴とする、粉体塗料。

11 11. 硬化反応性基を有する常温固形の主剤樹脂 (A) と、該主剤樹脂 (A) の硬化反応性基と反応しうる常温固形の硬化剤 (B) と、沸点150～300℃の高沸点有機溶剤 (C1) と共に顔料 (D) を含有する、請求の範囲第10項記載の粉体塗料。

12 12. 主剤樹脂 (A) の硬化反応性基が、エポキシ基、カルボキシル基および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求の範囲第10項記載の粉体塗料。

13 13. 主剤樹脂 (A) の硬化反応性基の少なくとも一種がエポキシ基であり、硬化剤 (B) が脂肪族二塩基酸である、請求の範囲第10項記載の粉体塗料。

14. 被塗物上に、単層または複層の塗膜を形成する塗膜形成方法において、請求の範囲第1項記載の製造方法で得られた粉体塗料(X1)を、トップコート塗料として使用することを特徴とする、塗膜形成方法。

5 15. 被塗物上に、ベースコート塗料〔I〕を塗装し、更にその上にトップコート塗料〔II〕を塗装する塗膜形成方法であって、該トップコート塗料〔II〕として粉体塗料(X1)を使用する、請求の範囲第14項記載の塗膜形成方法。

10 16. ベースコート塗料〔I〕が着色ベースコート塗料であり、かつ、トップコート塗料〔II〕が透明トップコート塗料である、請求の範囲第15項記載の塗膜形成方法。

15 17. 被塗物上に、単層または複層の塗膜を形成する塗膜形成方法において、請求の範囲第10項記載の粉体塗料(X2)を、トップコート塗料として使用することを特徴とする、塗膜形成方法。

18. 被塗物上に、ベースコート塗料〔I〕を塗装し、更にその上にトップコート塗料〔II〕を塗装する塗膜形成方法であって、該トップコート塗料〔II〕として粉体塗料(X2)を使用する、請求の範囲第17項記載の塗膜形成方法。

20 19. ベースコート塗料〔I〕が着色ベースコート塗料であり、かつ、トップコート塗料〔II〕が透明トップコート塗料である、請求の範囲第18項記載の塗膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D201/00, C09D5/03, B05D1/36, B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D201/00, C09D5/03, B05D1/36, B05D7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP, 962472, A2 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.), 08 December, 1999 (08.12.99), examples 1 to 5 & JP, 11-349859, A examples 1 to 4 & JP, 12-34426, A examples 1, 3 to 4	1-19
Y	JP, 9-255762, A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.), 30 September, 1997 (30.09.97), Par. No. 37 (Family: none)	1-19
Y	EP, 849340, A2 (Mitsui Chemicals, Inc.), 24 June, 1998 (24.06.98), examples 1 to 8 & US, 6008301, A & JP, 10-204332, A examples 1 to 8	14-19

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
08 June, 2001 (08.06.01)Date of mailing of the international search report
19 June, 2001 (19.06.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17. C09D 201/00, C09D 5/03, B05D 1/36, B05D 7/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17. C09D 201/00, C09D 5/03, B05D 1/36, B05D 7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP, 962472, A2 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 8. 12月. 1999 (08. 12. 99) 実施例1-5 &JP, 11-349859, A, 実施例1-4 &JP, 2000-34426, A, 実施例1, 3-4	1-19
Y	JP, 9-255762, A (日本化薬株式会社) 30. 9月. 1997 (30. 09. 97) 第37段落 (ファミリーなし)	1-19

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願目前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 06. 01

国際調査報告の発送日

19.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 敏康

4V 2935

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C・(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP, 849340, A2 (Mitsui Chemicals, Inc.) 24. 6月. 1998 (24. 06. 98) 実施例1-8 &JP, 10-204332, A, 実施例1-8	14-19